

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-91741

(P2001-91741A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

デマコト* (参考)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

2 H 0 4 9

G 0 2 F 1/13363

G 0 2 F 1/13363

2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平11-268797

(22) 出願日

平成11年9月22日 (1999.9.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 市橋 光芳

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 河田 憲

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

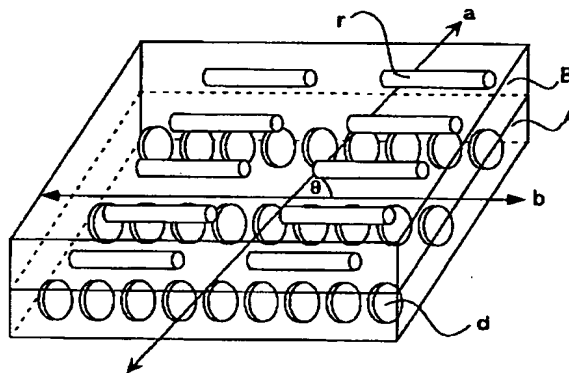
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差板および円偏光板

(57) 【要約】

【課題】 非常に薄い広帯域入/4板を得る。

【解決手段】 波長550nmにおける位相差が実質的に π でありである光学異方性層Aと波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ であるである光学異方性層Bとを積層することにより、波長450nm、550nmおよび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2乃至0.3の範囲内である位相差板において、光学異方性層Aおよび光学異方性層Bの厚さの合計を500nm乃至20 μ mにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長550nmにおける位相差が実質的に π である光学異方性層Aと波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ である光学異方性層Bとを積層することにより、波長450nm、550nmおよび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2乃至0.3の範囲内である位相差板であって、光学異方性層Aおよび光学異方性層Bの厚さの合計が500nm乃至20 μ mであることを特徴とする位相差板。

【請求項2】 光学異方性層Aと光学異方性層Bの少なくとも一方が、液晶性分子から形成された層である請求項1に記載の位相差板。

【請求項3】 光学異方性層Aと光学異方性層Bの少なくとも一方が、ディスコティック液晶性分子から形成された層である請求項2に記載の位相差板。

【請求項4】 光学異方性層Aと光学異方性層Bの一方が、ディスコティック液晶性分子から形成された層であり、他方が棒状液晶性分子から形成された層である請求項3に記載の位相差板。

【請求項5】 光学異方性層AまたはBにおいて、ディスコティック液晶性分子が実質的に垂直に配向している請求項3に記載の位相差板。

【請求項6】 光学異方性層AまたはBにおいて、ディスコティック液晶性分子が実質的に垂直に配向している状態で、重合反応によりディスコティック液晶性分子が固定されている請求項5に記載の位相差板。

【請求項7】 光学異方性層AまたはBにおいて、棒状液晶性分子が実質的に水平に配向している請求項4に記載の位相差板。

【請求項8】 光学異方性層AまたはBにおいて、棒状液晶性分子が実質的に水平に配向している状態で、重合反応により棒状液晶性分子が固定されている請求項7に記載の位相差板。

【請求項9】 波長550nmにおける位相差が実質的に π である光学異方性層Aと波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ である光学異方性層Bとを積層することにより、波長450nm、550nmおよび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2乃至0.3の範囲内である位相差板に、さらに偏光膜が積層されている円偏光板であって、光学異方性層Aおよび光学異方性層Bの厚さの合計が500nm乃至20 μ mであることを特徴とする円偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも二つの光学異方性層を有する位相差板およびそれを用いた円偏光板に関する。特に本発明は、反射型液晶表示装置、GH-LCD、PS変換素子、光ディスクの書き込み用の

ピックアップ、あるいは反射防止膜に利用される $\lambda/4$ 板として有効な位相差板に関する。

【0002】

【従来の技術】 $\lambda/4$ 板は、非常に多くの用途を有しており、既に反射型LCD、光ディスク用ピックアップやPS変換素子に使用されている。しかし、 $\lambda/4$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ を達成しているものが大部分である。特開平10-68816号および同10-90521号公報に、光学異方性を有する二枚のポリマーフィルムを積層することにより得られる位相差板が開示されている。特開平10-68816号公報記載の位相差板は、複屈折光の位相差が $1/4$ 波長である $1/4$ 波長板と、複屈折光の位相差が $1/2$ 波長である $1/2$ 波長板とを、それらの光軸が交差した状態で貼り合わせている。特開平10-90521号公報記載の位相差板は、レターデーション値が160~320nmである位相差板を少なくとも2枚、その遅相軸が互いに平行でも直交でもない角度になるように積層している。いずれの公報に記載の位相差板も、二枚のポリマーフィルムを使用して、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特開平10-68816号および同10-90521号公報記載の位相差板は、二枚のポリマーフィルムを積層するため、全体としてかなりの厚さになる。特開平10-90521号公報の実施例では、ポリカーボネートフィルム（スミカライトSEF-460270B7およびスミカライトSEF-460266B7、住友化学工業（株）製）を二枚以上積層している。これらのポリカーボネートフィルム一枚の厚さは、60 μ mであるため、二枚以上積層すると120 μ m以上となる。特開平10-68816号公報には、ポリマーフィルムの厚さに関する記載がないが、実施態様ではポリカーボネートフィルムを使用していることから、同様の厚さになっていると推定できる。 $\lambda/4$ 板または円偏光板の主要な用途である液晶表示装置は、他の画像表示装置と比較して、軽量で薄型であるとの特徴がある。従って、液晶表示装置に使用する $\lambda/4$ 板または円偏光板も、可能な限り軽量で薄型とすることが望ましい。また、最近では、液晶セルの二枚の基板の内側に $\lambda/4$ 板を配置した液晶表示装置（例えば、ゲストホスト型液晶表示装置）が提案されている。液晶セルの内部に $\lambda/4$ 板を配置するため、 $\lambda/4$ 板は従来よりも薄型であることが要求されている。液晶セルの外部に $\lambda/4$ 板を配置する場合でも、デバイスの軽さと薄さが重要な性能項目となるプラスチック基板を用いた液晶表示装置や、視差を最小限に抑えたい反射型液晶表示装置では、 $\lambda/4$ 板の薄膜化の効果が非常に大きい。本発明の目的は、非常に薄い広帯域 $\lambda/4$ 板を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)～(8)の位相差板および下記(9)の円偏光板により達成された。

(1) 波長550nmにおける位相差が実質的に π である光学異方性層Aと波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ である光学異方性層Bとを積層することにより、波長450nm、550nmおよび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2乃至0.3の範囲内である位相差板であって、光学異方性層Aおよび光学異方性層Bの厚さの合計が500nm乃至20 μ mであることを特徴とする位相差板。

(2) 光学異方性層Aと光学異方性層Bの少なくとも一方が、液晶性分子から形成された層である(1)に記載の位相差板。

(3) 光学異方性層Aと光学異方性層Bの少なくとも一方が、ディスコティック液晶性分子から形成された層である(2)に記載の位相差板。

(4) 光学異方性層Aと光学異方性層Bの一方が、ディスコティック液晶性分子から形成された層であり、他方が棒状液晶性分子から形成された層である(3)に記載の位相差板。

【0005】(5) 光学異方性層AまたはBにおいて、ディスコティック液晶性分子が実質的に垂直に配向している(3)に記載の位相差板。

(6) 光学異方性層AまたはBにおいて、ディスコティック液晶性分子が実質的に垂直に配向している状態で、重合反応によりディスコティック液晶性分子が固定されている(5)に記載の位相差板。

(7) 光学異方性層AまたはBにおいて、棒状液晶性分子が実質的に水平に配向している(4)に記載の位相差板。

(8) 光学異方性層AまたはBにおいて、棒状液晶性分子が実質的に水平に配向している状態で、重合反応により棒状液晶性分子が固定されている(7)に記載の位相差板。

(9) 波長550nmにおける位相差が実質的に π である光学異方性層Aと波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ である光学異方性層Bとを積層することにより、波長450nm、550nmおよび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2乃至0.3の範囲内である位相差板に、さらに偏光膜が積層されている円偏光板であって、光学異方性層Aおよび光学異方性層Bの厚さの合計が500nm乃至20 μ mであることを特徴とする円偏光板。

【0006】

【発明の効果】本発明者は研究の結果、光学異方性層Aおよび光学異方性層Bの厚さの合計が10 μ m未満である非常に薄い広帯域 $\lambda/4$ 板を製造することに成功した。具体的には、光学異方性層Aと光学異方性層Bの少

なくとも一方(好ましくは両方)を液晶性分子から形成し、転写により位相差板を作製する。これにより、液晶表示装置への使用に適する、軽量で薄型の広帯域 $\lambda/4$ 板および円偏光板が得られた。また、光学異方性層を液晶性分子から形成すると、光学的性質を容易に調節できる。液晶性分子を含む光学異方性層の光学的向きは、液晶性分子のラビング方向によって容易に調節できる。よって、従来の技術のようにフィルムをカットしてチップにする必要がない。さらに、液晶性分子から形成した光学異方性層には、ポリマーフィルムからなる光学異方性層と比較して、耐熱性が優れているとの特徴もある。液晶セルの二枚の基板の内側に入/4板を配置する場合、ポリマーフィルムでは、液晶セル内の棒状液晶性分子の配向温度において変形する可能性がある。以上のように本発明によれば、非常に薄い広帯域 $\lambda/4$ 板を簡単に製造することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】〔位相差板の光学的性質〕光学異方性層Aは、波長550nmにおける位相差を実質的に π に設定する。光学異方性層Aのレターデーション値は、210乃至300nmであることが好ましく、220乃至296nmであることがさらに好ましく、230乃至292nmであることがさらに好ましく、240乃至288nmであることがさらにまた好ましく、250乃至284nmであることが最も好ましい。光学異方性層Bは、波長550nmにおける位相差を実質的に $\pi/2$ に設定する。光学異方性層Bのレターデーション値は、115乃至150nmであることが好ましく、118乃至148nmであることがより好ましく、121乃至146nmであることがさらに好ましく、122乃至144nmであることがさらにまた好ましく、125乃至142nmであることが最も好ましい。

【0008】円偏光板の用途では、二つの光学的異方性層および偏光膜の光学的向きを、円偏光板全体がほぼ完全な円偏光となるように設定する。このように光学的向きを設定することで、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成することができる。例えば、光学異方性層Aの遅相軸(屈折率が面内で最大となる方向)と光学異方性層Bの遅相軸との角度を60°、光学異方性層Aの遅相軸と偏光膜の偏光軸(透過率が面内で最大となる方向)との角度を15°、そして、光学異方性層Bの遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度を75°に設定することで、可視領域全体でほぼ完全な円偏光、すなわち広帯域 $\lambda/4$ が達成できる。また、光学異方性層Aの遅相軸と光学異方性層Bの遅相軸との角度を60°、光学異方性層Aの遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度を75°、そして、光学異方性層Bの遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度を15°に設定してもよい。以上の角度の許容範囲は、 $\pm 10^\circ$ 以内であり、 $\pm 5^\circ$ 以内であることがさらに好ましい。広帯域 $\lambda/4$ とは、具体的には、波長450nm、550nmお

よび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2乃至0.3の範囲内であることを意味する。レターデーション値/波長の値は、0.21乃至0.29の範囲内であることが好ましく、0.22乃至0.28の範囲内であることがより好ましく、0.23乃至0.27の範囲内であることがさらに好ましく、0.24乃至0.26の範囲内であることが最も好ましい。

【0009】[位相差板および円偏光板の構成] 図1は、本発明の位相差板の代表的な態様を示す断面模式図である。図1に示す位相差板は、ディスコティック液晶性分子から形成された光学異方性層A(A)および棒状液晶性分子から形成された光学異方性層B(B)を積層した構成を有する。光学異方性層Aの遅相軸(a)と光学異方性層Bの遅相軸(b)との同一面内での角度(θ)は、 60° である。光学異方性層Aは、ディスコティック液晶性分子(d)を含む。ディスコティック液晶性分子(d)は垂直に配向している。ディスコティック液晶性分子(d)の円盤面の方向が、光学異方性層Aの遅相軸(a)に相当する。光学異方性層Bは、棒状液晶性分子(r)を含む。棒状液晶性分子(r)は水平に配向している。棒状液晶性分子(r)の長軸方向が、光学異方性層Bの遅相軸(b)に相当する。

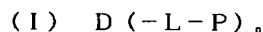
【0010】図2は、円偏光板の層構成を示す模式図である。図2に示す円偏光板は、偏光膜(P)、光学異方性層A(A)および光学異方性層B(B)を、この順に積層した構成を有する。図2に示す円偏光板では、光学異方性層Aの遅相軸(a)と光学異方性層Bの遅相軸(b)との同一面内での角度($\theta 1$)は、 60° であり、光学異方性層Aの遅相軸(a)と偏光膜(P)の偏光軸(p)との角度($\theta 2$)は、 15° であり、そして、光学異方性層Bの遅相軸(b)と偏光膜の偏光軸(p)との角度($\theta 3$)は、 75° である。

【0011】[光学異方性層] 光学異方性層AおよびBの少なくとも一方は、液晶性分子から形成することが好ましい。光学異方性層AおよびBの双方を、液晶性分子から形成することがさらに好ましい。液晶性分子としては、ディスコティック液晶性分子または棒状液晶性分子が好ましい。光学異方性層AおよびBの一方を、ディスコティック液晶性分子から形成し、他方を棒状液晶性分子から形成することが特に好ましい。液晶性分子は、実*

*質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好ましく、重合反応により液晶性分子が固定されていることが最も好ましい。

【0012】ディスコティック液晶性分子を用いる場合は、実質的に垂直に配向させることが好ましい。実質的に垂直とは、ディスコティック液晶性分子の円盤面と光学異方性層の面との平均角度(平均傾斜角)が50乃至90度の範囲内であることを意味する。ディスコティック液晶性分子を斜め配向させてもよいし、傾斜角が徐々に変化するように(ハイブリッド配向)させてもよい。斜め配向またはハイブリッド配向の場合でも、平均傾斜角は50乃至90度であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子は、様々な文献(C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。

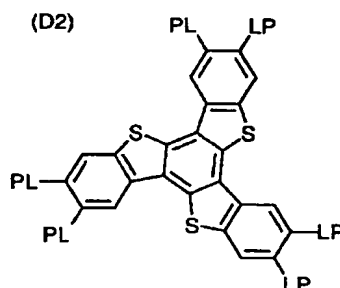
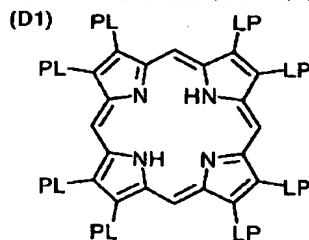
【0013】ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式(1)で表わされる化合物であることが好ましい。



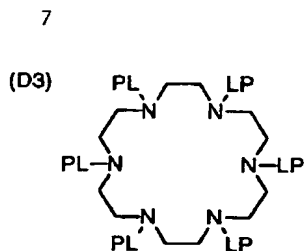
式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Pは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。式(1)の円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(またはPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。

【0014】

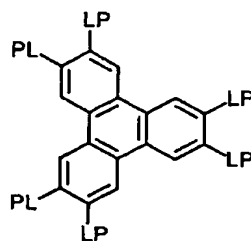
【化1】



【0015】

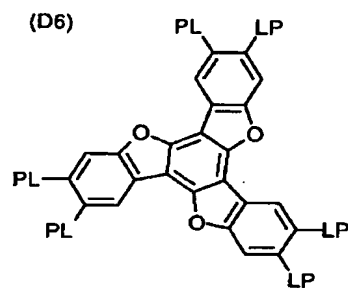
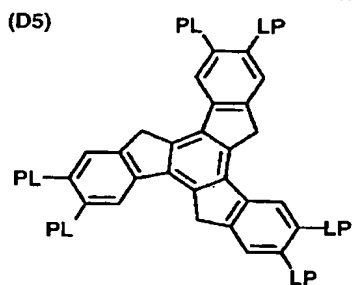


* * 【化2】
(D4)



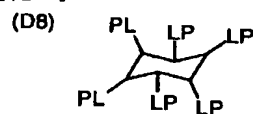
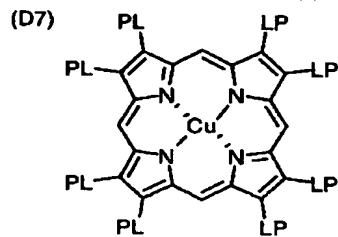
【0016】

※10※ 【化3】



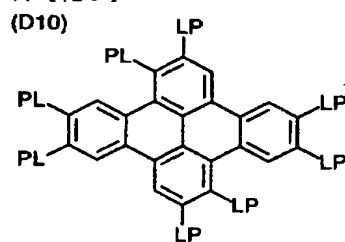
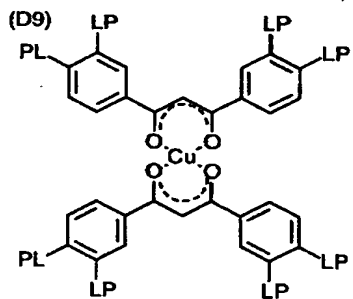
【0017】

★20★ 【化4】



【0018】

☆ ☆ 【化5】

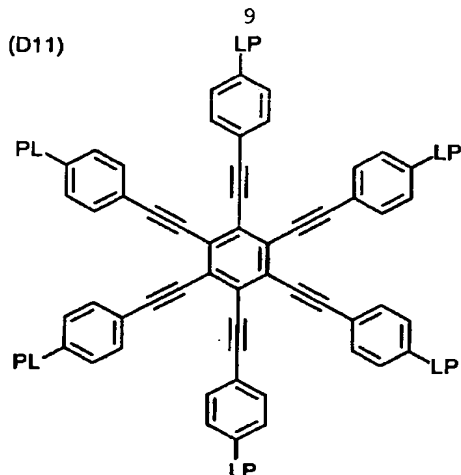


【0019】

【化6】

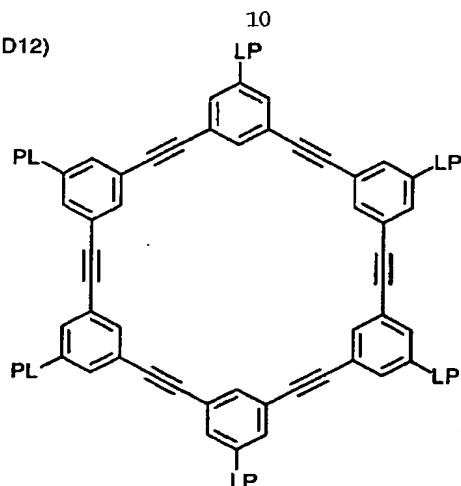
(6)

特開2001-91741



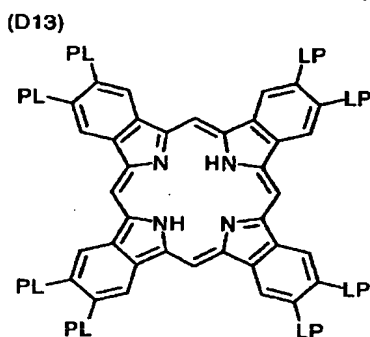
* (D12)

10



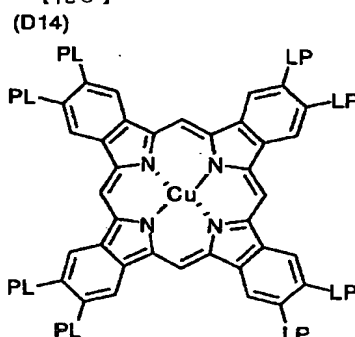
【0020】

【化7】



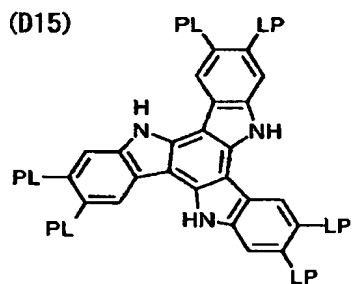
【0021】

【化8】



【0022】

【化9】



【0023】式(1)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-および-S-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-および-O-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数

は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基)を有していてもよい。

【0024】二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(P)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

L1: -AL-CO-O-AL-

L2: -AL-CO-O-AL-O-

L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-

L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-

L5: -CO-AR-O-AL-

L6: -CO-AR-O-AL-O-

L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-

L8: -CO-NH-AL-

L9: -NH-AL-O-

L10: -NH-AL-O-CO-

【0025】L11: -O-AL-

L12: -O-AL-O-

11
 L13: -O-AL-O-CO-
 L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-
 L15: -O-AL-S-AL-
 L16: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-
 L17: -O-CO-AR-O-AL-CO-
 L18: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-
 L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-
 O-
 L20: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-A
 L-O-CO-
 L21: -S-AL-
 L22: -S-AL-O-
 L23: -S-AL-O-CO-

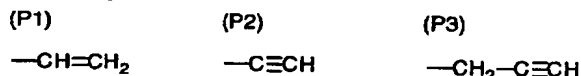
12
 * L24: -S-AL-S-AL-

L25: -S-AR-AL-

【0026】式(1)の重合性基(P)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(P)の例を以下に示す。

【0027】

【化10】



【0028】

【化11】

10

*

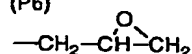
(P4)



(P5)



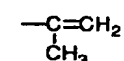
(P6)



【0029】

【化12】

(P7)



(P8)



(P9)



20

※【化13】

(P10)



(P11)



(P12)



【0031】

【化14】

【0030】

*

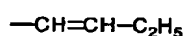
(P13)



(P14)



(P15)



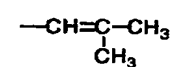
【0032】

【化15】

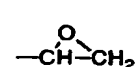
(P16)



(P17)



(P18)



30

【0033】重合性基(P)は、不飽和重合性基(P1、P2、P3、P7、P8、P15、P16、P17)またはエポキシ基(P6、P18)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(P1、P7、P8、P15、P16、P17)であることが最も好ましい。式(1)において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア(D)の種類に応じて決定される。なお、複数のLとPの組み合わせは、異なっているもよいが、同一であることが好ましい。二種類以上のディスコティック液晶性分子(例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子)を併用してもよい。

【0034】棒状液晶性分子を用いる場合は、実質的に水平(ホモジニアス)配向させることが好ましい。実質的に水平とは、棒状液晶性分子の長軸方向と光学異方性層の面との平均角度(平均傾斜角)が0乃至40度の範囲内であることを意味する。棒状液晶性分子を斜め配向

させてもよいし、傾斜角が徐々に変化するように(ハイブリッド配向)させてもよい。斜め配向またはハイブリッド配向の場合でも、平均傾斜角は0乃至40度であることが好ましい。棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキササンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキササン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキササン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。また、上記のディスコティック液晶性分子と同様に、重合性基(上記P)を棒状液晶性分子に導入して、棒状液晶性分子が実質的に水平に配向している状態で、重合反応により棒状液晶性分子を固定することが特に好ましい。

【0035】一つの光学異方性層の厚さは、100nm乃至10μmであることが好ましく、500nm乃至10μmであることがさらに好ましく、2乃至8μmであることが最も好ましい。光学異方性層AおよびBの厚さの合計は、500nm乃至20μmである。厚さの合計は、600nm乃至15μmであることがさらに好ましい。

50

【0036】[配向膜] ディスコティック液晶性分子を実質的に垂直に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させることが重要である。具体的には、ポリマーの官能基により配向膜の表面エネルギーを低下させ、これによりディスコティック液晶性分子を立てた状態にする。配向膜の表面エネルギーを低下させる官能基としては、フッ素原子および炭素原子数が10以上の炭化水素基が有効である。フッ素原子または炭化水素基を配向膜の表面に存在させるために、ポリマーの主鎖よりも側鎖にフッ素原子または炭化水素基を導入することが好ましい。含フッ素ポリマーは、フッ素原子を0.05乃至80重量%の割合で含むことが好ましく、0.1乃至70重量%の割合で含むことがより好ましく、0.5乃至65重量%の割合で含むことがさらに好ましく、1乃至60重量%の割合で含むことが最も好ましい。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、10乃至100であることが好ましく、10乃至60であることがさらに好ましく、10乃至40であることが最も好ましい。ポリマーの主鎖は、ポリイミド構造またはポリビニルアルコール構造を有することが好ましい。

【0037】ポリイミドは、一般にテトラカルボン酸とジアミンとの縮合反応により合成する。二種類以上のテトラカルボン酸あるいは二種類以上のジアミンを用いて、コポリマーに相当するポリイミドを合成してもよい。フッ素原子または炭化水素基は、テトラカルボン酸起源の繰り返し単位に存在していても、ジアミン起源の繰り返し単位に存在していても、両方の繰り返し単位に存在していてもよい。ポリイミドに炭化水素基を導入する場合、ポリイミドの主鎖または側鎖にステロイド構造を形成することが特に好ましい。側鎖に存在するステロイド構造は、炭素原子数が10以上の炭化水素基に相当し、ディスコティック液晶性分子を垂直に配向させる機能を有する。本明細書においてステロイド構造とは、シクロペンタノヒドロフェナントレン環構造またはその環の結合の一部が脂肪族環の範囲（芳香族環を形成しない範囲）で二重結合となっている環構造を意味する。

【0038】フッ素変性ポリビニルアルコールも垂直配向膜に好ましく用いることができる。フッ素変性ポリビニルアルコールは、フッ素原子を含む繰り返し単位を5乃至80モル%の範囲で含むことが好ましく、7乃至70モル%の範囲で含むことがさらに好ましい。好ましいフッ素変性ポリビニルアルコールを、下記式(PV)で表す。

(PV)

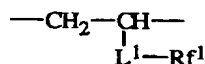


式中、VA1は、ビニルアルコール繰り返し単位であり；FRUは、フッ素原子を含む繰り返し単位であり；VAcは酢酸ビニル繰り返し単位であり；xは、20乃至95モル%（好ましくは24乃至90モル%）であり；yは、5乃至80モル%（好ましくは7乃至70モル%）であり；そして、zは0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）である。好ましいフッ素原子を含む繰り返し単位(FRU)を、下記式(FRU-I)および(FRU-II)で表す。

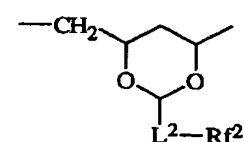
【0039】

【化16】

(FRU-I)



(FRU-II)



【0040】式中、L¹は、-O-、-CO-、-SO₂-、-NH-、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；L²は、単結合あるいは-O-、-CO-、-SO₂-、-NH-、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そしてRf¹およびRf²は、それぞれフッ素置換炭化水素基である。アルキレン基およびアリーレン基はフッ素原子により置換されていてもよい。上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例を、以下に示す。

【0041】L1: -O-CO-

L2: -O-CO-アルキレン基-O-

L3: -O-CO-アルキレン基-CO-NH-

L4: -O-CO-アルキレン基-NH-SO₂-アリーレン基-O-

L5: -アリーレン基-NH-CO-

L6: -アリーレン基-CO-O-

L7: -アリーレン基-CO-NH-

L8: -アリーレン基-O-

L9: -O-CO-NH-アリーレン基-NH-CO-

【0042】フッ素置換炭化水素基の炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直線状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。脂肪族基は、フッ素原子以外にも、他のハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、1乃至100であることが好ましく、2乃至60であることがさらに好ましく、3乃至40であることが最も好ましい。炭化水素基の水素原子がフッ素

原子で置換されている割合は、50乃至100モル%であることが好ましく、70乃至100モル%であることがより好ましく、80乃至100モル%であることがさらに好ましく、90乃至100モル%であることが最も好ましい。

【0043】炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールも垂直配向膜に好ましく用いることができる。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、10乃至100であることが好ましく、10乃至60であることがさらに好ましく、10乃至40であることが最も好ましい。炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位を2乃至80モル%の範囲で含むことが好ましく、3乃至70モル%含むことがさらに好ましい。好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールを、下記式(PV)で表す。

(PV)

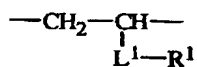
$-(VA1)_x-(HyC)_y-(VAc)_z-$

式中、VA1は、ビニルアルコール繰り返し単位であり；HyCは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位であり；VAcは酢酸ビニル繰り返し単位であり；xは、20乃至95モル%（好ましくは25乃至90モル%）であり；yは、2乃至80モル%（好ましくは3乃至70モル%）であり；そして、zは0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）である。好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位(HyC)を、下記式(HyC-I)および(HyC-II)で表す。

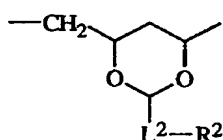
【0044】

【化17】

(HyC-I)



(HyC-II)



【0045】式中、L¹は、-O-、-CO-、-SO₂-、-NH-、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；L²は、単結合あるいは-O-、-CO-、-SO₂-、-NH-、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そしてR¹およびR²は、それぞれ炭素原子数が10以上の炭化

水素基である。上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例は、前記式(FRU-I)および(FRU-II)で示した例と同様である。

【0046】棒状液晶性分子を実質的に水平に配向させるためには、上記の垂直配向膜とは逆に、配向膜の表面エネルギーを低下させないことが重要である。具体的には、配向膜を構成するポリマーに、表面エネルギーを低下させる官能基（フッ素原子および炭素原子数が10以上の炭化水素基）を導入しないことが好ましい。言い換えると、通常の棒状液晶性分子の配向膜が使用できる。通常の棒状液晶性分子の配向膜については、多数の文献（例えば、松本正一著、液晶ディスプレイ技術、196〜201頁、産業図書、1996年）に記載がある。また、棒状液晶性分子の配向膜は、液晶セル用として多数が市販されている。本発明においては、液晶セル用として公知または市販のポリマーを、棒状液晶性分子の水平配向膜として、そのまま利用できる。なお、配向膜を使用せずに、棒状液晶性分子を実質的に水平に配向させることも可能である。例えば、ディスコティック液晶性分子から形成した光学異方性層の上に、棒状液晶性分子から形成した光学異方性層を設ける場合、ディスコティック液晶性分子から形成した光学異方性層として機能させることができる。また、仮支持体上（後述）に棒状液晶性分子を塗布する前に、仮支持体あるいは後述する中間層をラビング処理して配向膜として機能させることもできる。

【0047】配向膜に用いるポリマーの重合度は、200乃至5000であることが好ましく、300乃至3000であることが好ましい。ポリマーの分子量は、9000乃至200000であることが好ましく、13000乃至130000であることがさらに好ましい。二種類以上のポリマーを併用してもよい。配向膜の形成において、ラビング処理を実施することが好ましい。ラビング処理は、上記のポリマーを含む膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。

【0048】【位相差板の製造】光学異方性層は、液晶性分子あるいは下記の重合性開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、仮支持体の上または仮支持体の上に設けた配向膜の上に塗布することで形成する。仮支持体としては、ガラス板またはポリマーフィルムが好ましく用いられる。仮支持体と光学異方性層との間または仮支持体と配向膜との間には、熱可塑性樹脂層を設けて、形成する光学異方性層が仮支持体から容易に剥離できるようにすることが好ましい。熱可塑性樹脂は、150℃以下の温度で軟化もしくは粘着性となることが好ましい。また、熱可塑性樹脂は、除去が容易であるように、特定の溶媒（例えば、アルカリ水溶液）に容易に溶解することが好ましい。アルカリ水溶液に溶解する熱可塑性樹脂は、感光性転写材料の技術分野で提案（例えば、特開平5-72724号、同5-173320号の各公報に記載）さ

れている。それらの熱可塑性樹脂を、位相差板の製造に転用できる。熱可塑性樹脂層と光学異方性層との接着性を改善するため、中間層を設けてもよい。

【0049】塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N、N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0050】塗布後、配向させた液晶性分子は、配向状態を維持して固定する。固定化は液晶性分子に導入した重合性基（P）の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

【0051】光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.5乃至5重量%であることがさらに好ましい。液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 20 mJ/cm^2 乃至 50 J/cm^2 であることが好ましく、 100 乃至 800 mJ/cm^2 であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。なお、位相差板または円偏光板の用途によっては、光をパターン照射して、露光部のみを部分的に硬化させてもよい。これにより、パターンに対応する硬化部のみからなる光学異方性層を形成できる。以上の塗布、配向および硬化の手順を繰り返して、光学異方性層AおよびBからなる位相差板を形成できる。位相差板は、仮支持体から

剥離して使用できる。例えば、剥離した位相差板を偏光膜と積層して円偏光板を作製できる。また、液晶セル内に入/4板を配置する場合は、仮支持体から液晶セルの一方の基板に、形成した位相差板を転写すればよい。位相差板を剥離または転写後、不要となった配向膜および熱可塑性樹脂層を除去してもよい。液晶性分子を配向状態のまま重合により固定すれば、液晶性分子は配向膜がなくても配向状態を維持することができる。

【0052】〔位相差板の用途〕本発明の位相差板は、反射型液晶表示装置において使用される $\lambda/4$ 板、光ディスクの書き込み用のピックアップ、GH-LCDやPS変換素子に使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として利用される $\lambda/4$ 板として、特に有利に用いられる。なお、 $\lambda/4$ 板は、一般に偏光膜と組み合わせて使用される。よって、位相差板と偏光膜とを組み合わせた円偏光板として構成しておく、容易に反射型液晶表示装置のような用途とする装置に組み込むことができる。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸（透過軸）は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。

【0053】

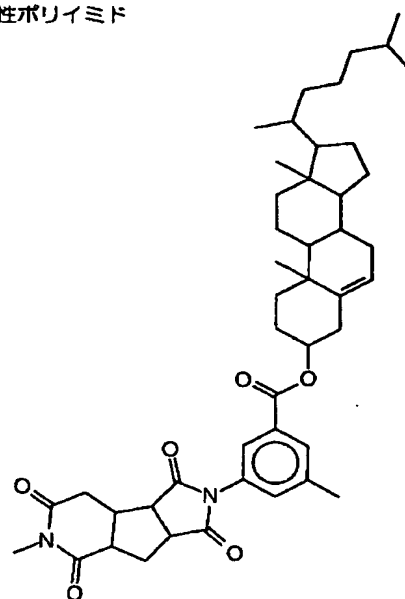
【実施例】〔実施例1〕

（光学異方性層Aの形成）ステロイド変性ポリアミック酸の希釈液を、バーコーターを用いてガラス板（仮支持体）の上に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。塗布層を、 60°C の温風で2分間乾燥し、その表面をラビング処理して、下記の変性ポリイミドからなる配向膜を形成した。

【0054】

〔化18〕

変性ポリイミド



【0055】配向膜の上に、下記の組成の塗布液を塗布し、130℃で5分間加熱して、ディスコティック液晶性分子を垂直配向させた。形成された層の厚さは、4.0μmであった。次に、紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させた。このようにして光学異方*

*性層Aを形成した。波長550nmにおける光学異方性層Aのレターデーション値を測定したところ、270nmであった。

【0056】

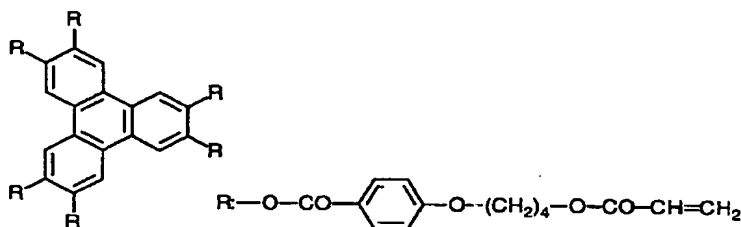
光学異方性層A塗布液組成

下記のディスコティック液晶性分子(1)	32.6重量%
セルロースアセテートブチレート	0.7重量%
下記の変性トリメチロールプロパントリアクリレート	3.2重量%
下記の増感剤	0.4重量%
下記の光重合開始剤	1.1重量%
メチルエチルケトン	62.0重量%

【0057】

※ ※【化19】

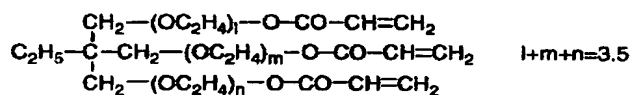
ディスコティック液晶性分子(1)



【0058】

★ ★【化20】

変性トリメチロールプロパントリアクリレート

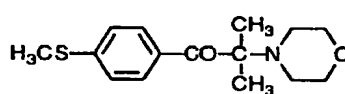
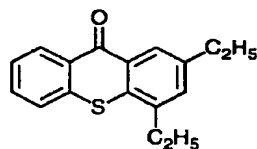


【0059】

☆☆【化21】

光重合開始剤

増感剤



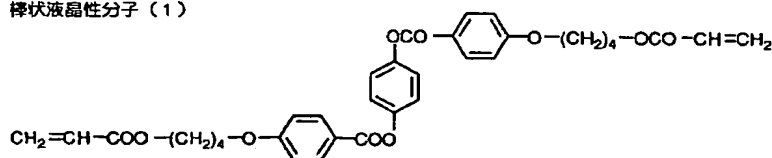
【0060】(光学異方性層Bの形成) 光学異方性層Aの上に、市販の棒状液晶用ポリイミド配向膜溶液(SE-130、日産化学(株)製)を塗布し、200℃で30分間焼成した。次に、光学異方性層Aの遅相軸に対して、60°の角度で、ポリイミド配向膜をラビング処理した。配向膜の上に、下記の棒状液晶性分子(1)43.5重量%、下記の棒状液晶性分子(2)43.5重量%および上記の光重合開始剤3重量%をクロロホルム

40 に溶解した塗布液を塗布し、130℃で3分間加熱して、棒状液晶性分子を水平配向させた。形成された層の厚さは、1.0μmであった。次に、窒素雰囲気下で紫外線を500w/cm²の照度の水銀ランプで紫外線を照射して棒状液晶性分子を重合させた。このようにして光学異方性層Bを形成した。

【0061】

【化22】

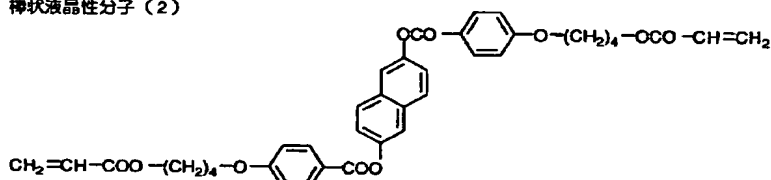
棒状液晶性分子(1)



【0062】

* * 【化23】

棒状液晶性分子(2)



【0063】波長550nmにおける光学異方性層Bのレターデーション値を測定したところ、138nmであった。ガラス板から光学異方性層AおよびBとの積層体を剥離して、厚さが5μmの位相差板を製造した。

※テレフタレートフィルム(仮支持体)上に、下記の塗布液をスピンコーターにて塗布し、100℃のオーブンで2分間乾燥して、厚さ15μmの熱可塑性樹脂層を設けた。

【0064】【実施例2】

【0065】

(熱可塑性樹脂層の形成) 厚さ75μmのポリエチレン※

熱可塑性樹脂層塗布液組成

スチレン/アクリル酸コポリマー(共重合比:60/40、重量平均分子量:8000)	15重量部
2,2-ビス[4-(メタクリルオキシポリエトキシ)フェニル]プロパン	7重量部
フッ素系界面活性剤(F-176P、大日本インキ(株)製)	1.5重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	28重量部
メチルエチルケトン	27重量部

【0066】(中間層の形成) 熱可塑性樹脂層の上に、下記の塗布液をスピンコーターにて塗布し、100℃のオーブンで2分間乾燥して、厚さ1.6μmの中間層を★

★設けた。中間層の表面をナイロン布でラビング処理した。

【0067】

中間層塗布液組成

ポリビニルアルコール(PVA105、クラレ(株)製)	13重量部
ポリビニルピロリドン(PVP-K30、五協同産業社製)	6重量部
メタノール	173重量部
イオン交換水	211重量部

【0068】(光学異方性層Bの形成) 中間層の上に、下記の組成の塗布液をスピンコーターにて塗布し、100℃のオーブンで2分間乾燥した。光学異方性層Bの上☆

☆に、厚さ12μmのポリプロピレンフィルム(カバシート)をラミネートした。

【0069】

光学異方性層B塗布液組成

実施例1で用いた棒状液晶性分子(1)	46重量部
実施例1で用いた棒状液晶性分子(2)	45重量部

23	実施例1で用いた変性トリメチロールプロバントリアクリレート	24	5重量部
	実施例1で用いた増感剤		3重量部
	実施例1で用いた光重合開始剤		1重量部
	塩化メチレン		800重量部

【0070】ガラス基板にアルミニウムを蒸着し、アルミニウム蒸着膜をパターンニングして、画素電極を形成した。画素電極の上に、市販のポリビニルアルコール系配向膜溶液をスピンコート法で塗布し、厚さ0.1 μ mの配向膜を形成した。配向膜にラビング処理を行った。光学異方性層Bの上のカバーシートを剥離し、ガラス基板上の配向膜と光学異方性層Bとを重ね、ラミネーターを用いて、2kg/m²の加圧、130℃のローラー温度、そして、0.2m/分の送り速度の条件で貼り合わせた。仮支持体を熱可塑性樹脂層との界面で剥離して、除去した。ガラス基板上の光学異方性層Bを、ホットプレート上にて120℃で3分間加熱して、棒状液晶性分子を配向させた。フォトマスク（アライナーMAP-1200L、大日本スクリーン（株）製）を介して、超高圧水銀灯にて、パターン露光を行った。これにより、光学異方性層Bの露光部分が硬化した。次に、アルカリ水溶液（T-PPD2、富士写真フイルム（株）製）を用いて、熱可塑性樹脂層および中間層を除去した。さらに、塩化メチレンを用いて、光学異方性層Bの未露光部分

*（未硬化部分）を除去した。これを、220℃のオーブンで20分間焼成して、露光部分をさらに硬化させた。形成された光学異方性層Bの厚さは、1.1 μ mであった。波長550nmにおける光学異方性層Bのレターデーション値を測定したところ、135nmであった。

【0071】（光学異方性層Aの形成）光学異方性層Bの上に、実施例1と同様に変性ポリイミドからなる配向膜を形成し、200℃で1時間焼成した。次に、光学異方性層Bの遅相軸に対して、30°の角度で、配向膜をラビング処理した。配向膜の上に、下記の組成の塗布液をバーコーターで塗布し、130℃で5分間加熱して、ディスコティック液晶性分子を垂直配向させた。形成された層の厚さは、4.2 μ mであった。次に、紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させた。このようにして光学異方性層Aを形成した。波長550nmにおける光学異方性層Aのレターデーション値を測定したところ、265nmであった。

【0072】

光学異方性層A塗布液組成

下記のディスコティック液晶性分子（1）	32.6重量部
セルロースアセテートブチレート	0.7重量部
下記の変性トリメチロールプロバントリアクリレート	3.2重量部
下記の増感剤	0.4重量部
下記の光重合開始剤	1.1重量部
メチルエチルケトン	重量部

【0073】以上のようにして、厚さが5.4 μ mの位相差板（光学異方性層AおよびBとの積層体）を製造した。

【0074】（ $\lambda/4$ 板を含む液晶セルの作製）光学異方性層Aの上に、市販のポリイミド配向膜溶液（SE-150、日産化学（株）製）をスピンコート法により塗布し、80℃で20分間乾燥した。さらに、250℃で30分間加熱して、イミド結合を形成した。次に、光学異方性層Aの遅相軸に対して15°（光学異方性層Bの遅相軸に対して75°）の角度でラビング処理を行った。別に、ガラス基板上に上記のポリイミド配向膜溶液をスピンコート法により塗布し、80℃で20分間乾燥した。さらに、250℃で30分間加熱して、イミド結合を形成し、ラビング処理を行った。 $\lambda/4$ 板を設けた基板と、別に作製した基板とを、ラビング方向が反平行となるように、配向膜を対向させて貼り合わせた。貼り

合わせには、直径7 μ mの球状スパーサーを含む熱可塑性エポキシ樹脂を用いた。二枚の基板の間隙に、二色性色素（NKX-1366、日本感光色素社製）を2重量%混合したp型棒状液晶（ZLI-1132、メルグジャパン社製）を注入し、側面を封止した。作製した液晶セルに通電して作動させたところ、極めてコントラストが高い画像が表示された。

【0075】〔実施例3〕

（光学異方性層Bの形成）ガラス基板にアルミニウムを蒸着し、アルミニウム蒸着膜の上に、市販のポリビニルアルコール系配向膜溶液をスピンコート法で塗布し、厚さ0.1 μ mの配向膜を形成した。配向膜にラビング処理を行った。配向膜の上に、下記の組成の塗布液をバーコーターにて塗布し、115℃に加熱して、棒状液晶性分子を配向させた。次に、紫外線を照射して棒状液晶性分子を重合させた。このようにして光学異方性層Bを形

成した。形成された光学異方性層Bの厚さは、 $0.8\mu\text{m}$ * った。
 mであった。波長550nmにおける光学異方性層Bの [0076]
 レターデーション値を測定したところ、135nmであ*

光学異方性層B塗布液組成

実施例1で用いた棒状液晶性分子(1)	91重量部
実施例1で用いた変性トリメチロールプロパントリアクリレート	5重量部
実施例1で用いた増感剤	3重量部
実施例1で用いた光重合開始剤	1重量部
塩化メチレン	800重量部

【0077】(光学異方性層Aの形成) 光学異方性層Bの上に、実施例1と同様に変性ポリイミドからなる配向膜を形成し、 200°C で1時間焼成した。次に、光学異方性層Bの遅相軸に対して、 30° の角度で、配向膜をラビング処理した。配向膜の上に、実施例2で用いた光学異方性層A塗布液をバーコーターで塗布し、 130°C で5分間加熱して、ディスコティック液晶性分子を垂直配向させた。形成された層の厚さは、 $3.9\mu\text{m}$ であ
 った。次に、紫外線を照射してディスコティック液晶性分子を重合させた。このようにして光学異方性層Aを形成した。波長550nmにおける光学異方性層Aのレターデーション値を測定したところ、265nmであ
 った。

【0078】以上のようにして、厚さが $4.7\mu\text{m}$ の位相差板(光学異方性層AおよびBとの積層体)を製造した。

【0079】($\lambda/4$ 板を含む液晶セルの作製) 光学異方性層Aの上に、市販のポリイミド配向膜溶液(SEE-150、日産化学(株)製)をスピンコート法により塗布し、 80°C で20分間乾燥した。さらに、 250°C で30分間加熱して、イミド結合を形成した。次に、光学異方性層Aの遅相軸に対して 15° (光学異方性層Bの遅相軸に対して 75°)の角度でラビング処理を行った。別に、ガラス基板上に上記のポリイミド配向膜溶液をスピンコート法により塗布し、 80°C で20分間乾燥した。さらに、 250°C で30分間加熱して、イミド結

合を形成し、ラビング処理を行った。 $\lambda/4$ 板を設けた基板と、別に作製した基板とを、ラビング方向が反平行となるように、配向膜を対向させて貼り合わせた。貼り合わせには、直径 $7\mu\text{m}$ の球状スパーサーを含む熱可塑性エポキシ樹脂を用いた。二枚の基板の間隙に、二色性色素(NKX-1366、日本感光色素社製)を2重量%混合したp型棒状液晶(ZLI-1132、メルクジャパン社製)を注入し、側面を封止した。作製した液晶セルに通電して作動させたところ、極めてコントラストが高い画像が表示された。

【図面の簡単な説明】

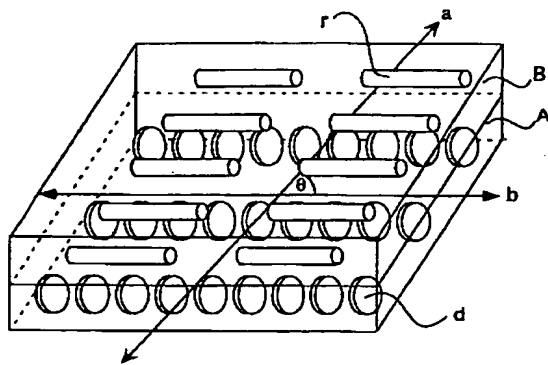
【図1】本発明の位相差板の代表的な構成を示す断面模式図である。

【図2】円偏光板の層構成を示す模式図である。

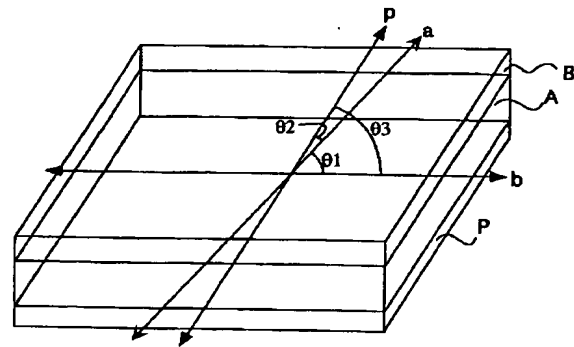
【符号の説明】

- A 光学異方性層A
- a 光学異方性層Aの遅相軸
- B 光学異方性層B
- b 光学異方性層Bの遅相軸
- d ディスコティック液晶性分子
- P 偏光膜
- p 偏光膜の偏光軸
- r 棒状液晶性分子
- θ 、 $\theta 1$ aとbとの同一面内での角度
- $\theta 2$ aとpとの同一面内での角度
- $\theta 3$ bとpとの同一面内での角度

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 荒川 公平
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA03 BA06 BA07 BA24 BB03
BC22
2H091 FA07X FA07Z FA11X FA11Z
FA14Z FA37X FA37Z FB02
FD06 HA08 KA02